

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑭ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—138066

⑮ Int. Cl.³
H 01 M 4/90

識別記号

庁内整理番号
Y 7268—5H

⑯ 公開 昭和59年(1984)8月8日

発明の数 1
審査請求 有

(全 7 頁)

⑰ 燃料電池・空気電池用電極

茨城電気通信研究所内

⑱ 特 願 昭58—11893

⑲ 発 明 者 山路昭彦

⑳ 出 願 昭58(1983)1月26日

茨城県那珂郡東海村大字白方字
白根162番地日本電信電話公社
茨城電気通信研究所内

㉑ 発 明 者 平井敏郎

茨城県那珂郡東海村大字白方字
白根162番地日本電信電話公社

㉒ 出 願 人 日本電信電話公社

㉓ 代 理 人 弁理士 雨宮正季

明細書

発明の名称

燃料電池・空気電池用電極

特許請求の範囲

電極集電体材料に対し、コバルト、銅、ニッケル、モリブデン、マンガン、スズより成る群より選択された一種以上と鉄の複数の中心金属をポリマー分子中に有する金属フタロシアニンポリマーを合成と同時に担持せしめたことを特徴とする燃料電池・空気電池用電極。

発明の詳細な説明

本発明は、分極が小さく、大電流取得を可能にする燃料電池または空気電池用正極、さらに詳細には、燃料電池または空気電池用の酸素極または空気極において、該電極を作製するのに触媒合成用反応物質と電極構成物質とを混合し、非反応性ガス下で加熱し触媒合成を行う等の方法によってニッケル、コバルト、銅、マンガン、スズの一つ

以上の金属及び鉄の複数の金属をポリマー分子中に有する金属フタロシアニンポリマーを合成と同時に直接構成材料に担持させた、新規な電極に関する。

従来、燃料電池、空気電池用の空気極または酸素極にもちいる触媒については、種々の提案がなされている。

すなわち、燃料電池用の空気極触媒又は酸素極触媒としては、銅、銀、金、白金、パラジウム等の金属類、タングステンプロンズ、鉄又は銅フタロシアニン、活性炭及びリチウムをドーブした酸化ニッケル等が知られ、又、空気電池用の空気極触媒としては、白金、パラジウム、ルテニウム及び銀等の貴金属類、銀と水銀及びルテニウムと金等の合金類、マンガン及びオスミウム等の遷移金属の酸化物類及び NiFe_2O_4 、 CoFe_2O_4 、 NiCr_2O_4 及び CoAs_2O_4 等のスピネル酸化物類が知られている。

しかしながら、従来技術におけるこれらの触媒のうち、貴金属類は高価なため経済的でなく、それ

以外のものは安価であるが、これを触媒として用いた空気極又は酸素極はその分極が貴金属より大きく、又、大電流密度領域におけるかなりの電位低下が避けられない等、その電極特性が十分に良好ではなく、ひいては、このような電極を組み込んだ燃料電池及び空気電池において、大電流が取得できないという欠点があった。

本発明はこのような現状に鑑みてなされたものであり、その目的は、分極が小さく、大電流密度領域においても電位低下が殆ど起こらず大電流の取得が可能である高エネルギー密度の燃料電池、空気電池用電極を提供することである。

本発明を概説すれば、本発明の燃料電池・空気電池用電極は、電極集電体材料に対し、コバルト、銅、ニッケル、モリブデン、マンガン、スズより成る群より選択された一種以上と鉄の複数の中心金属をポリマー分子中に有する金属フタロシアニンポリマーを合成と同時に担持せしめたことを特徴とするものである。

これまで、燃料電池及び空気電池用の空気極、

酸素極に触媒として、複数の金属を中心金属にもつ前記フタロシアニンポリマー（以下、複数種金属フタロシアニンポリマーと称す）を合成と同時に電極集電体材料に担持せしめた例はない。本発明によれば、コバルト、銅、ニッケル、モリブデン、マンガン、スズより成る群より選択された一種以上の金属と鉄との複数種の中心金属をポリマー分子中に有する金属フタロシアニンポリマーを合成と同時に担持せしめることにより、従来の金属フタロシアニンモノマーやポリマー担持の電極に比べ、分極が小さく、大電流の取得が可能な電極を提供しえるという利点がある。

さらに、従来のように別工程の触媒担持工程が必要ないので、製造上も簡便となるという利点もある。

本発明をさらに詳しく説明する。

燃料電池は負極活物質として水素ガスを使用し、電解質として KOH 、 NaOH 等のアルカリ電解質、 NaCl 、 KCl 等の中性電解質、リン酸等の酸性電解質を使用して構成され、また空気電

池は負極活物質として亜鉛、アルミニウム、マグネシウム、鉄、白金またはそれらの合金等を使用し、電解質として上記燃料電池用電解質と同じものを使用して構成される。

本発明による電極は、上述の燃料電池・空気電池用の正極として用いられるが、上記正極の本体となる電極集電体材料は、従来この種の電極材料として用いられるものであればいかなるものでもよい。たとえば炭素粉末、グラファイト、アセチレンブラック、ケッチエンブラックEC、活性炭、炭素繊維等の一種以上の炭素物質、および多孔質ニッケル電極板等であることができる。

このような電極集電体材料に対し、種々の添加剤、たとえばテフロン等の撥水剤を添加することもできる。

このような電極集電体材料に担持せしめる複数種金属フタロシアニンポリマーは、コバルト、銅、ニッケル、モリブデン、マンガン、スズよりなる群から選択された一種以上の金属及び鉄の、少なくとも二種の金属を構成元素として有する金属

フタロシアニンポリマーである。

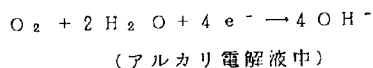
触媒効果を発揮するための複数種金属フタロシアニンポリマーの中心金属の好ましいモル比は、単一金属を中心金属として有する金属フタロシアニンポリマーの触媒効果から、モル比の変化に応じて連続的に変化するため、その範囲は必ずしも明確ではないが、本発明者らの検討によれば、中心金属を構成する金属が、それぞれ5モル%以上の場合に、単一金属フタロシアニン担持の時と区別できる良好な触媒作用が発揮される。

このような複数種金属フタロシアニンポリマーは前記電極集電体材料に合成と同時に担持されるものであるが、前記複数種金属フタロシアニンポリマーの電極集電体材料への担持量については、前記モル比と同様に、電極特性が連続的に変化するため必ずしも明確ではないが、好ましくは $4.6 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^2$ 以上であるのがよい。 $4.6 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^2$ 未満であると、複数種金属フタロシアニンポリマーが完全に電極集電体材料を覆うのが困難であり、空気極、酸素極の特性の著し

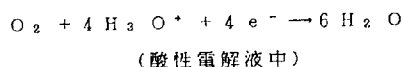
い向上が望めないからである。

正極電極は、前記電極集電体材料に複数種金属フタロシアニンポリマーを担持した電極材料と撥水剤を混合した混合粉体をニッケル、銀等の金属網とともに成形圧着し、これを加熱焼成して作製することができる。

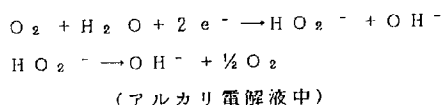
本発明における上記複数種金属フタロシアニンポリマーが触媒として有効である理由は、正極における電極反応のうち、最も効率のよい4電子反応



または、



を選択する割合が高く、低電流領域で高電位となり、また4電子反応の比較的小さくなる大電流領域においても、中間体を生成する電極反応

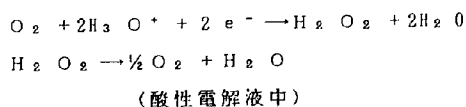


めたものであるが、前記電極集電体材料にこのようなフタロシアニンポリマーを担持せしめる方法は、前記フタロシアニンポリマーを合成すると同時に担持せしめるような方法であればいかなるものでもよい。

たとえば、前記電極集電体材料に、ピロメリットニトリル、ピロメリットアミド、ピロメリット酸二無水物の一種以上、コバルト、銅、ニッケル、モリブデン、マンガン、スズよりなる群より選択された一種以上の金属の化合物（たとえば、塩化物）、鉄化合物（たとえば、塩化物）および尿素、さらに必要ならば合成触媒としてモリブデン酸アンモニウム等を混合し、窒素、アルゴン、ヘリウム等の非反応性ガス気流下で、複数種金属フタロシアニンポリマーを合成すると同時に前記電極集電体材料に担持せしめることができる。

前記ピロメリットニトリル、ピロメリットアミド、ピロメリット酸二無水物の一種以上は好ましくは、混合物全体を基準（以下同じ）とし、10重量%以上であるのがよい。10重量%未満であ

または



において、生成する中間体である HO_2^- イオンまたは H_2O_2 の分解速度を大きくし、さらに電極反応を十分円滑に進めるに足る電子の供給が容易（ポリマー化のため）になるためと考えられる。また複数種の金属を中心金属に導入したことにより、上記2種の反応をさらに円滑に進める効果を付与できると考えられる。

さらに、本発明によれば、前記複数種金属フタロシアニンポリマーを合成と同時に前記電極集電体材料に担持せしめたため、前記フタロシアニンポリマーと電極を構成する電極集電体材料との間の接触が良好であり（一部化学結合をしている可能性もある）、このため導電率が向上し、電子の供給は、さらにスムーズとなる。

前述のような電極構成材料は、電極集電体材料に複数種金属フタロシアニンポリマーを担持せし

ると、良好な性能の電池が得にくくなるからである。

さらに、コバルト、銅、ニッケル、モリブデン、マンガン、スズよりなる群より選択された一種以上の金属化合物及び鉄化合物は前記ピロメリットニトリル、ピロメリットアミド、ピロメリット酸二無水物の一種以上等と反応して、複数種金属フタロシアニンポリマーを形成するものであればいかなるものでもよい。たとえば、塩化物として混合することができる。このような金属化合物及び鉄化合物の混合量は、好ましくは3.5重量%以上である。3.5重量%未満であると、前述の好ましい担持量 $4.6 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^2$ 以上の複数種フタロシアニンポリマーが得られにくく、良好な性能の電池を得るのが困難となる。

また反応物質の一つである尿素は好ましくは、0.6重量%以上添加する。0.6重量%未満であると前記金属化合物、鉄化合物、ピロメリット系化合物の場合と同様に、本発明の効果を享受するのが困難となるからである。

このような混合物に、任意にモリブデン酸アンモニウム等の合成触媒を添加してもよい。

前記のような混合物を窒素、アルゴンガス、ヘリウム等の非反応性ガス雰囲気下において反応させ、金属フタロシアニンポリマー及び鉄フタロシアニンポリマーを合成すると共に、前記電極集電体材料に担持せしめる。

前記の製造方法において、合成担持条件は、電極特性が連続的に変化するため、必ずしも明瞭ではないが、300℃以上の温度で、20時間以上であるのがよい。このような範囲を外れると、金属フタロシアニンポリマーが生成しにくいからである。

次に本発明における正極の構造を図面により説明する。

第1図は本発明における正極（空気極または酸素極）の構造を一具体例を示した断面概略図であり、1は電極材料層、2はニッケル性網、3は疎水性多孔質層である。

この空気極を電池に組み込むに当たっては、電

極材料層1が電解質に、疎水性多孔質層3がガスに接するように向きを定める。この結果、電極材料層1中に電解質、ガス及び電極粉体の三相界面が形成される。なお、ニッケル性網2は電極材料層1および疎水性多孔質層3の支持体および集電体として設けられる。前記疎水性多孔質層3は、電解質側に設けられた電極材料層1と同様の材料を使用するが、電極材料層1に比べて撥水剤の割合を高め（または撥水剤のみで構成してもよい。この場合、撥水効果のみで反応には全く関与しない）、かつ多孔度を大とする。

次に、本発明を実施例によって説明するが、本発明はこれにより何等限定されるものではない。なお、実施例における電極電位の電流依存性の測定では、いずれも飽和カロメル電極（SCE）を参照電極としてこれを基準に電位を評価した。測定は20～25℃の室温中で行った。

実施例1

ピロメリットニトリル 4g、尿素 0.4g、

と目的とする複数の金属フタロシアニンポリマーをえるに必要な各金属塩化物を、下記の第1表に記載した量添加し、これに合成用触媒として、モリブデン酸アンモニウム〔 $(\text{NH}_4)_4\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 〕 0.1g、さらに炭素粉末（200メッシュ通過） 1g、アセチレンブラック 3g、ケッチェンブラックE、C、 4gの電極構成材料を乳鉢でよく混合し、セパラブルフラスコ中、 N_2 雰囲気下で、500℃、40時間加熱した。その後、さらに550℃に温度をあげ、さらに2時間加熱した。

得られた粉末は、メタノールとピリジンでソックスレー抽出により精製した。乾燥の後、得られた粉体 4.5gとテフロンエマルジョン（テフロン 60%含有） 2.5gとをよく混練し、ロールを用いてシート状にする。シートを30分間程度空気中で乾燥した後、シートの片側にNi製網（50メッシュ）を置き、さらにその上に多孔質テフロンシートを置いて、250℃の温度、100kg/cm²の圧で30分間ホットプレスする。空気中で

冷却し、直径30mmの円形に切り出して空気極を製造した。

第1表

Pcポリマー	金属塩化物
FeCoPcポリマー	FeCl ₂ 0.7g CoCl ₂ 0.7g
FeCuPcポリマー	FeCl ₂ 0.7g CuCl ₂ 0.7g
FeNiPcポリマー	FeCl ₂ 0.7g NiCl ₂ 6H ₂ O 1.4g
FeMnPcポリマー	FeCl ₂ 0.7g MnCl ₂ 1.0g
FeMoPcポリマー	FeCl ₂ 0.7g MoCl ₂ 1.5g
FeSnPcポリマー	FeCl ₂ 0.7g SnCl ₂ 1.2g

Pc：フタロシアニン

電解質として、1N KOHを使用し、亜鉛を

負極として空気電池を構成し、空気中で空気極の電極電位 (E, 対SCE 以下同様) の電流密度依存性を調べた。

さらに比較のため上記方法により担持されたFeMoフタロシアニンポリマーと同量のFeフタロシアニンモノマー、Feフタロシアニンポリマーを炭素粉末 1 g、アセチレンブラック 3 g、ケッチェンブラック E. C. 4 g の炭素材料粉体に担持させ、この混合粉体 4.5 g とテフロンエマルジョン 2.5 g とから上記方法と同様にして作製した空気極の電極電位の電流密度依存性も同時に調べた。

結果を第2図に示す。すなわち、第2図は本実施例における空気極の電流密度と電極電位の関係を示したグラフであり、A～Fはそれぞれ本実施例に示した各種フタロシアニンポリマー担持の場合であり、AはFeCoフタロシアニンポリマー、BはFeCuフタロシアニンポリマー、CはFeNiフタロシアニンポリマー、DはFeMnフタロシアニンポリマー、EはFeMoフタロシアニンポリマー、FはFe

Snフタロシアニンポリマーの場合である。

第2図によると、本実施例で示された合成と同時に担持する方法によって各金属フタロシアニンポリマーの担持された場合の平衡電位、50 mA / cm²、100 mA / cm² 通電時の電位は第2表のようになった。

第2表

Pcポリマー	平衡電位 (V)	50mA / cm ² 時の電位 (V)	100mA / cm ² 時の電位 (V)
FeCoPcポリマー	-0.060	-0.450	-0.652
FeCuPcポリマー	-0.036	-0.460	-0.628
FeNiPcポリマー	-0.011	-0.580	-0.740
FeMnPcポリマー	-0.032	-0.352	-0.508
FeMoPcポリマー	-0.048	-0.350	-0.520
FeSnPcポリマー	+0.009	-0.388	-0.564

Pc : フタロシアニン

第2図から明らかなように、従来の方法により担持されたFeフタロシアニンモノマーやFeフタロシアニンポリマーの場合に比し、合成と同時に担持する方法によって上記各種金属フタロシアニンポリマーを担持した本発明のリチウム電池は、平衡電位が高く、かつ分極が小さく大電流密度領域でも電位の大幅な低下が見られず安定している。

実施例2

ピロメリットニトリル 4 g と尿素 0.4 g 及び第3表に示す重量のFeCl₂ とMoCl₅ の各出発物質と、炭素粉末 1 g、アセチレンブラック 3 g、ケッチェンブラック E. C. 4 g の電極構成材料を乳鉢でよく混合し、実施例1と同様な方法で第3表に示す異なるFe/Mo比の鉄-モリブデンフタロシアニンポリマーを担持した電極構成材料を得た。

得られた電極構成材料 4.5 g とテフロンエマルジョン 2.5 g とから実施例1と同様の工程で空気極を作製し、電極電位の電流依存性を調べた。

第3表

FeMoPcポリマーのFe/Mo比	仕込み量 (g)		第3図の曲線記号
	FeCl ₂	MoCl ₅	
1 / 9	0.1	2.9	G
3 / 7	0.43	2.16	H
5 / 5	0.70	1.5	I
7 / 3	1.0	0.80	J
9 / 1	1.3	0.15	K

Pc : フタロシアニン

結果を第3図に示す。即ち、第3図は本実施例における空気極の電極電位の関係を示したグラフであり、G～Kは本実施例におけるそれぞれ第3表に示したような異なるFe/Mo比のFeMoフタロシアニンポリマー担持の場合である。

第3図によると異なるFe/Mo比にFeMoフタロシアニンポリマー担持の空気極の平衡電位及び50mA/cm²、100mA/cm²通電時の電位はそれぞれ下記の第4表のようになった。

第4表

FeMoポリマーの Fe/Mo比	平衡電位 (V)	50mA/cm ² 時の 電位 (V)	100mA/cm ² 時の 電位 (V)
1 / 9	-0.036	-0.418	-0.644
3 / 7	-0.036	-0.340	-0.504
5 / 5	-0.048	-0.350	-0.520
7 / 3	-0.035	-0.400	-0.580
9 / 1	-0.038	-0.372	-0.544

Pc: フタロシアニン

以上説明したように、出発物質と電極を構成す

る炭素材料等とを混合し、鉄およびコバルト、銅、ニッケル、マンガン、モリブデン、スズの一種以上の金属の複数の金属を中心金属とするフタロシアニンポリマーを合成と同時に担持させる方法により製造された本発明における正極（空気極または酸素極）は、触媒を外部から担持する工程を省略することができ、製造が簡便になるばかりでなく、有効にしてかつ十分な量の触媒を効率良く構成材料中に担持することが可能となるという利点がある。また本発明による電極によれば、分極が小さく、大電流領域においても電位低下がほとんどおこらないなど、従来に比して優れた効果を発揮する。このため、この電極を正極として組み込んだ燃料電池および空気電池は大電流の取得ができ、また、より一層の高エネルギー密度化が可能であり、従来に比し、極めて高い実用価値を期待できる。

図面の簡単な説明

第1図は本発明における正極構造の一具体例を

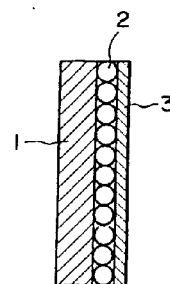
示した概略断面図、第2図、第3図はそれぞれ本発明の時の空気極について電流密度と電極電位の関係を示したグラフである。

1・・・電極材料層、2・・・ニッケル製網、3・・・疎水性多孔質層。

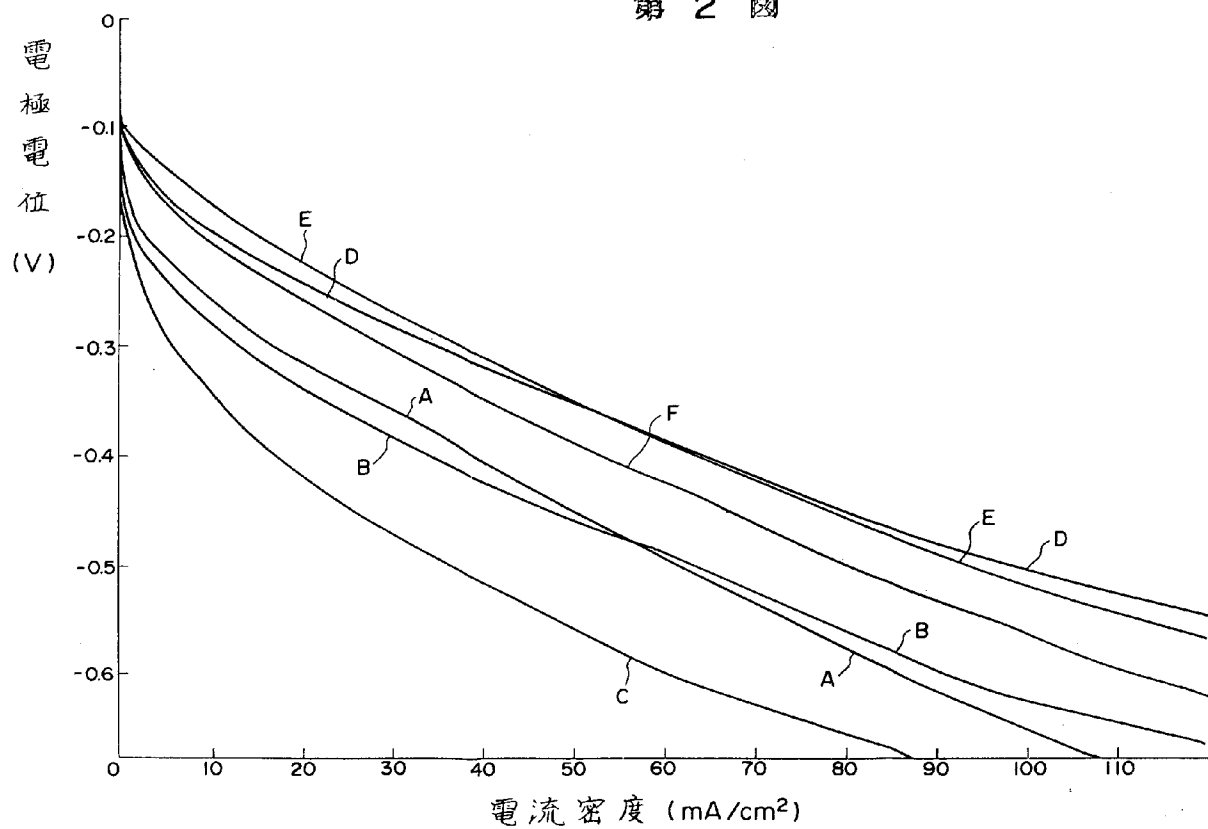
出願人代理人

雨 宮 正 季

第1図



第 2 圖



第 3 圖

